

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/056047 A1

- (51) 国際特許分類: C22C 19/00, (72) 発明者; および  
B22F 1/00, 9/04, H01M 4/38, C22F 1/10 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高丸 聖章 (TAKA-MARU, Kiyofumi) [JP/JP]; 〒658-0013 兵庫県 神戸市 東灘区 深江北町 4 丁目 1 4 番 3 4 号 株式会社三徳内 Hyogo (JP). 林 宏樹 (HAYASHI, Hiroki) [JP/JP]; 〒658-0013 兵庫県 神戸市 東灘区 深江北町 4 丁目 1 4 番 3 4 号 株式会社三徳内 Hyogo (JP). 池田 英明 (IKEDA, Hideaki) [JP/JP]; 〒675-0034 兵庫県 加古川市 加古川町 稲屋 1 0 7 2 - 1 1 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13607
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2001-397501  
2001 年 12 月 27 日 (27.12.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社三徳 (SANTOKU CORPORATION) [JP/JP]; 〒658-0013 兵庫県 神戸市 東灘区 深江北町 4 丁目 1 4 番 3 4 号 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 酒井 一, 外 (SAKAI, Hajime et al.); 〒102-0083 東京都 千代田区 麹町 5 丁目 7 番地 秀和紀尾井町 T B R ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK,

[続葉有]

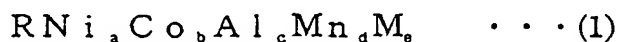
(54) Title: HYDROGEN-OCCLUDING ALLOY, POWDER OF HYDROGEN-OCCLUDING ALLOY, PROCESSES FOR PRODUCING THESE, AND NEGATIVE ELECTRODE FOR NICKEL-HYDROGEN SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 水素吸蔵合金、水素吸蔵合金粉末、それらの製造法及びニッケル水素二次電池用負極

(57) Abstract: A hydrogen-occluding alloy which is reduced in cobalt content, has a satisfactory balance among activity, corrosion resistance, and life characteristics, and has excellent suitability for recycling. The hydrogen-occluding alloy has a composition represented by the formula (1), is constituted substantially of a single phase, and has an average crystal grain diameter of 15  $\mu$ m or smaller and a major axis/minor axis ratio in each crystal of 3 or higher.  $RN_i a Co_b Al_c Mn_d M_e$  (1) (R is any of rare earth elements including yttrium, etc.; M is magnesium, iron, copper, zirconium, etc.; and  $3.30 < a \leq 5.15$ ,  $0.10 \leq b \leq 0.50$ ,  $0.15 \leq c < 0.35$ ,  $0.10 \leq d \leq 0.45$ ,  $0 \leq e \leq 0.50$ ,  $5.10 \leq a+b+c+d+e \leq 5.50$ , and  $0.1 \leq c/d \leq 5.0$ )

(57) 要約:

少ないコバルト量で、活性度、耐食性並びに寿命特性を良好にバランス良く備え、かつリサイクル性にも優れた水素吸蔵合金、その製造法、ニッケル水素二次電池用負極であって、該水素吸蔵合金は、式(1)の組成を有し、実質的に単相で、結晶の平均結晶粒径が 15  $\mu$ m 以下、各結晶の長径と短径との比が 3 以上である。



(R: Y を含む希土類元素等、M: Mg、Fe、Cu、Zr 等。  $3.30 < a \leq 5.15$ ,  $0.10 \leq b \leq 0.50$ ,  $0.15 \leq c < 0.35$ ,  $0.10 \leq d \leq 0.45$ ,  $0 \leq e \leq 0.50$ ,  $5.10 \leq a+b+c+d+e \leq 5.50$ ,  $c/d = 0.1 \sim 5.0$ )

WO 03/056047 A1



SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

水素吸蔵合金、水素吸蔵合金粉末、それらの製造法及びニッケル水素二次電池用負極技術分野

本発明は、ニッケル水素二次電池等の電極材料として有用であり、特に、二次電池用負極材料に用いることにより、良好な活性度、耐食性並びに寿命特性をバランス良く備えた水素吸蔵合金、その粉末、それらの製造法及びニッケル水素二次電池用負極に関する。

## 背景技術

現在、金属酸化物－水素電池において、水素負極を水素吸蔵合金で構成した形式の電池が注目を集めている。このような電池は、元来高エネルギー密度を有し、容積効率に優れ、しかも安全作動が可能であって、特性的にも信頼度の点でも優れている。該電池の負極材料として主に使用される AB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金には、通常、電池の特性を向上させるために、高水素吸蔵量、低平衡圧、耐食性、プラトーの平坦性等の様々な特性が要求される。これら特性のうちのいくつかは、相反する性質であるため、一方の特性を犠牲にせずに他方の特性を向上させるという点についての研究が進められ、一部実用化に至っている。

電池のサイクル特性を向上させる要因となる水素吸蔵合金の耐食性を向上させるという面においては、コバルトを添加する方法が効果を上げ、実用化に至っている。しかし、コバルトは非常に高価な金属であるため、合金の価格が高くなる。そこで、コバルトの添加量を低減しながら合金の耐食性を維持する技術の開発が進められている。

例えば、コバルトと共に他の添加元素を多数使用する方法が検討されている。しかし、該方法では、合金を構成する元素数が増えるため、電池のリサイクルが困難になり、リサイクルにかかるコストが増加するという問題が新たに浮上している。また、希土類元素を主体とする A サイト成分に対し、Ni を主体とする B サイト成分の割合を多くする方法が試みられている。該方法では、合金組織を均質化することが困難となり、PCT 曲線におけるプラトー部の傾斜が大きくなりすぎたり、多段プラトーになる傾向が高いため、電池容量の低下や、電池の内圧特性が低下する等の問題が生じる。

電池の活性度を向上させる要因となる水素吸蔵合金の活性度を向上させるという面においては、合金に対して、酸やアルカリによる表面処理を施す方法、A サイト成分の割合を多くする方法が試みられている。しかし、活性度は前述の耐食性とは相反す

る要因であるため、活性度を向上させるこれらの方法は同時に耐食性を低下させるという問題がある。

最近ではパワーツール用途等の高率放電を必要とする電池についてもニッケル水素二次電池が使われるようになり、これに使用する水素吸蔵合金の特性の更なる向上が求められている。

#### 発明の開示

本発明の目的は、ニッケル水素二次電池の電極材料として有用であり、負極材料として使用することにより、少ないコバルト量で、初期活性、高率放電特性等の活性度、耐食性並びに寿命特性を良好にバランス良く備え、かつリサイクル性にも優れた水素吸蔵合金、その粉末、それらの製造法、並びに該水素吸蔵合金粉末を用いたニッケル水素二次電池用負極を提供することにある。

本発明者らは、上記課題を解決するため、合金の組成や組織と、耐食性及び活性度との相関について鋭意検討を行った結果、合金の B サイト成分を特定の範囲にすると共に、B サイト成分のうち Al 及び Mn 量を特定の範囲とすることによって、上記課題が解決できることを知見し、本発明を完成した。

すなわち本発明によれば、式(1)で表される組成を有し、実質的に単相で、含まれる結晶の平均結晶粒径が  $15\mu\text{m}$  以下、各結晶の長径(D1)と短径(D2)との比(D1/D2)が 3 以上である水素吸蔵合金が提供される。



(式中、R はイットリウムを含む希土類元素又はこれらの混合元素を示し、M は Mg、Fe、Cu、Zr、Ti、Mo、W、B 又はこれらの混合物を示す。a は  $3.30 < a \leq 5.15$ 、b は  $0.10 \leq b \leq 0.50$ 、c は  $0.15 \leq c < 0.35$ 、d は  $0.10 \leq d \leq 0.45$ 、e は  $0 \leq e \leq 0.50$ 、 $5.10 \leq a + b + c + d + e \leq 5.50$  であり、且つ Al 及び Mn の存在比 c/d が 0.1～5.0 である。)

また本発明によれば、式(1)で表される組成を有し、含まれる結晶の平均結晶粒径が  $15\mu\text{m}$  以下であり、各結晶の長径(D1)と短径(D2)との比(D1/D2)が 3 以上であり、粒径が  $10\mu\text{m}$  以上である水素吸蔵合金粉末が提供される。

更に本発明によれば、式(1)で示される組成となる合金原料を熔融した後、該合金熔融物を冷却凝固し、平均厚さ 0.05～0.5mm の鋳片を得、得られた鋳片を 900～1100℃で 30 分間～10 時間熱処理する上記水素吸蔵合金の製造法、更に粉碎工程を行う上記水素吸蔵合金粉末の製造法が提供される。

また本発明によれば、上記水素吸蔵合金粉末と導電材とを負極材料として含むニッケル水素二次電池用負極が提供される。

発明の好ましい実施の態様

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の水素吸蔵合金は、上記式(1)で表される組成を有する。式(1)中の R は、イットリウムを含む希土類元素又はこれらの 2 種以上の混合元素を示す。具体的には例えば、ニッケル水素二次電池の負極活物質として使用した際に耐食性等を向上させる点から、主に La、Ce、Pr 及び Nd からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上を含むか、若しくは La、Ce、Pr 及び Nd からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上であることが望ましい。この際の各希土類元素の比率は、La が 40～100 質量%、Ce が 0～50 質量%、Pr が 0～50 質量%、Nd が 0～50 質量%であることが好ましい。

式(1)中の Ni 量を示す a は、 $3.30 < a \leq 5.15$ 、好ましくは  $3.90 \leq a \leq 4.75$  である。Co 量を示す b は  $0.10 \leq b \leq 0.50$ 、好ましくは  $0.20 \leq b \leq 0.50$  である。b が 0.50 を超えると合金価格が高くなり、0.10 未満では耐食性の低下が避けられない。Al 量を示す c は  $0.15 \leq c < 0.35$ 、好ましくは  $0.20 \leq c \leq 0.30$  である。Mn 量を示す d は  $0.10 \leq d \leq 0.45$ 、好ましくは  $0.20 \leq d \leq 0.30$  である。また、Al 及び Mn の存在比を示す  $c/d$  は 0.1～5.0、好ましくは 0.3～1.0 である。 $c/d$  が前記範囲外では所望の合金が得られない。

式(1)中の M は、合金の水素吸蔵特性を調整するための添加元素であり、Mg、Fe、Cu、Zr、Ti、Mo、W、B 又はこれらの 2 種以上の混合物を示す。M 量を示す e は  $0 \leq e \leq 0.50$  である。e が 0.50 を超える場合は、添加量に見合う特性の向上が望めず、リサイクルが困難になる恐れがある。

本発明の合金において B サイト元素比を示す  $a+b+c+d+e$  の値は、5.10～5.50、好ましくは 5.20～5.40 である。この値が 5.10 未満では所望の合金組織とすることが困難になり、5.50 を超えると電池材料とした際の容量低下が避けられない。

本発明の水素吸蔵合金組織は、本発明の所望の効果を得るために実質的に単相である。合金組織が実質的に単相であるとは、X線回折により、所望の相以外に由来する相のピークが存在した場合、そのうちのピーク強度が最も高いものが、所望の相に由来するピーク強度の 5%以内の値になる場合を意味する。

本発明の水素吸蔵合金は、結晶構造を含み、含まれる結晶の平均結晶粒径が  $15 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $10 \mu\text{m}$  以下、特に好ましくは  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  であり、各結晶の  $D1/D2$

が3以上、好ましくは10以上、特に好ましくは10～40である。平均結晶粒径が15  $\mu\text{m}$ を超えると二次電池用負極に用いた場合に所望の活性度が得られ難い。また、 $D1/D2$ が3未満では、所望の耐食性が得られ難い。

本発明においてD1は結晶の長径であって、該長径とは、結晶粒の長手方向の最大値を意味し、D2は結晶の短径であって、該短径とは、前記長径を示す線分を5等分し、長径を示す線分と直交する4本の直線がそれぞれ結晶粒の端により切り取られた線分の長さの平均値を意味する。また、本発明において平均結晶粒径とは、上記短径の平均値を意味する。

本発明の水素吸蔵合金を製造するには、得られる合金の組成及び結晶が上述のとおり制御しうる方法であれば特に限定されないが、以下の本発明の製造法が好ましい。

本発明の水素吸蔵合金の製造法は、上記式(1)で示される組成となる合金原料を溶融した後、該合金溶融物を冷却凝固し、特定平均厚さの鋳片を得、得られた鋳片を特定条件で熱処理することを特徴とする。

本発明の製造法において、上記式(1)で示される組成となる合金原料としては、得られる合金組成が式(1)を充足する金属や合金の混合物であれば特に限定されないが、通常、式(1)で示す組成となる各金属の混合物又は予め調製した所望組成の母合金が使用できる。該合金原料の合金溶融物は、例えば、アルミナルツボを用いて不活性ガス雰囲気中、高周波溶融等の公知の方法により得ることができる。

本発明の製造法では、次に、上記合金溶融物を冷却凝固し、平均厚さ0.05～0.5mmの鋳片を得る。この際、冷却速度が速ければ結晶粒径は微細化し、遅ければ粗大化する。該鋳片作製時には結晶粒径が均一でないため、後工程において特定条件で熱処理を行う。従って、鋳片作製時の冷却速度が遅すぎると、後述する熱処理時に結晶粒径が粗大化するので好ましくない。逆に冷却速度が速すぎると、結晶が微細化し分散状態は良くなるが、熱処理条件の制御が困難となったり、生産性が低下するので好ましくない。また、冷却速度が更に速くなり非晶質となった場合には、その後に熱処理を行っても所望結晶粒を析出させることが困難であるので好ましくない。

以上の点より、上記鋳片作製は、好適な冷却速度が得られる単ロールや双ロールによるストリップキャスト法、遠心鋳造法、回転円盤鋳造法等により行うことが好ましい。冷却条件は、通常10～3000℃/秒程度、好ましくは10～500℃/秒、更に好ましくは10～200℃/秒の冷却速度で行なうことができる。

得られる鋳片の厚さは、鋳片の断面方向における結晶粒径のサイズのばらつきをなくし、後述する熱処理後の結晶粒径を均一にするために、0.05～0.5mmの範囲に制御する必要がある。この場合、上記冷却方法を採用することにより、得られる鋳片の厚さ方向に柱状晶が成長する。単ロールストリップキャストをはじめとする片面冷却では、冷却媒体に接触する面の結晶粒径が一番小さく、対面に向かって結晶粒径が大きくなる。双ロールストリップキャストをはじめとする両面冷却では冷却媒体に接触する表面の結晶粒径が小さく、鋳片の中心部に向かって結晶粒径が大きくなる。鋳片の厚さが0.5mmを超えると、結晶粒径の小さい部分と大きい部分とで粒径の差が大きくなりすぎ、後述する熱処理によっても前述の所望の組織にすることが困難になる。

本発明の製造法では、次に、得られた鋳片を特定の熱処理に供することにより所望の水素吸蔵合金を得ることができる。一般に、熱処理温度を高くして、熱処理時間を長くするほど鋳片内の各結晶の粒径差を小さくすることができるが、結晶粒径が大きくなりすぎて、所望の特性が得られない恐れがある。従って、本発明の製造法においては、熱処理条件を、900～1100℃で30分間～10時間とする必要がある。

本発明の水素吸蔵合金粉末は、上記式(1)で表される組成を有し、含まれる結晶の平均結晶粒径が $15\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、各結晶の $D1/D2$ が3以上、好ましくは10以上である粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の合金粉末である。ここで、各構成の意味するところは上述の本発明の水素吸蔵合金と同様である。

本発明の水素吸蔵合金粉末を二次電池用負極として用いる場合には、他の合金粉末を含んでいても良く、その際の本発明の水素吸蔵合金粉末を含む合金粉末の平均粒径は、 $5\sim 100\mu\text{m}$ が好ましい。また、本発明の水素吸蔵合金以外の合金粉末の組成は、全てが式(1)で表される組成であることが好ましい。但し、式(1)における $c/d$ 値は必ずしも充足する必要は無い。

前記二次電池用負極に用いる際の本発明の水素吸蔵合金粉末を含む合金粉末の結晶粒径は $5\mu\text{m}$ 以上、更には $5\sim 50\mu\text{m}$ が好ましく、特に、電極として使用する際には、結晶粒径が、用いる合金粉末の平均粒径の $1/2$ 以下であることが好ましい。

このような水素吸蔵合金粉末は、電極材料とする場合、例えば、電極諸特性の更なる向上を目的として、メッキや高分子ポリマー等で表面被覆したり、酸、アルカリ等の溶液による表面処理等、公知の処理を施すことができる。

本発明の水素吸蔵合金粉末を製造するには、例えば、上記本発明の水素吸蔵合金を

製造した後、得られた熱処理後の鋳片を粉砕する本発明の製造法等により得ることができる。

前記熱処理後の鋳片を粉砕する工程は、鋳片の粉砕時に合金酸化が進まず、特定の粒度が得られる方法であれば特に限定されず公知の方法を用いることができる。例えば、低酸素水を用いた湿式粉砕法、ピンミルやディスクミル等の乾式粉砕法、水素ガスを用いた水素粉砕法等が好ましく挙げられる。

本発明のニッケル水素二次電池用負極は、本発明の水素吸蔵合金粉末と、導電材とを負極材料として含むものであれば特に限定されず、所望の目的を更に向上させるために、また他の目的を達成するために他の材料を含んでいても良い。

本発明のニッケル水素二次電池用負極を調製するには、例えば、特定粒度に粉砕した本発明の水素吸蔵合金を含む合金粉末及び導電材を使用し、公知の方法により、結着剤、導電助剤等と共に混合、成形して負極を得ることができる。この際用いる導電材、結着剤、導電助剤等は特に限定されず、公知のものが使用できる。

本発明の水素吸蔵合金及びその粉末は、特定の組成及び特定の組織を有するので、ニッケル水素二次電池の電極材料として有用であり、該負極材料として使用することにより、初期活性、高率放電特性、耐食性及び寿命特性を良好にバランス良く備え、更に、少ない Co 量でこのような特性が得られ、かつリサイクル性も考慮しうるので、実用性に優れている。また、本発明の製造法では、このような水素吸蔵合金及びその粉末を工業的に容易に得ることができる。

本発明のニッケル水素二次電池用負極は、活物質として上記本発明の水素吸蔵合金粉末を用いるので、上記二次電池用負極とした際の効果が得られ、実用性に富む。

#### 実施例

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

#### 実施例 1-1～1-5 及び比較例 1-1～1-2

表 1 に示す原子比の希土類金属(実施例 1-1～1-4 は株式会社三徳製のミッシュメタルを用いた)を A サイトとし、該 A サイトを 1 とした場合の Ni、Co、Mn、Al の原子比及び  $AB_x$  の  $x$  が表 1 に示す値となるように原料金属又は合金を配合し、アルミナルツボを用いてアルゴン雰囲気中、高周波熔融して合金熔融物を調製した。次いで、得られた合金熔融物を、タンディッシュを介して、単ロールに連続的に供給し、スト



リップキャスト法により冷却速度  $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$  で急冷して厚さ  $0.2\text{mm}$  の鋳片を調製した。次いで、得られた鋳片をアルゴンガス雰囲気中で表 1 に示す条件で熱処理を行い、水素吸蔵合金を調製した。

得られた水素吸蔵合金について、蛍光 X 線分析(理学電機工業製 SMX-10)によって組成を定量分析した結果、配合組成と同一であることが確認できた。また、走査型電子顕微鏡で合金組織を観察し、X 線回折によって、実質的に単相であるか否かを確認した。更に、走査型電子顕微鏡で観察した合金組織から、平均結晶粒径、D1 及び D2 を測定した。結果を表 1 に示す。

表 1

	希土類金属(原子%)				Bサイト金属(原子比)			ABx の x	熱処理		結晶 組織	平均結 晶粒径 ( $\mu$ m)	D1 ( $\mu$ m)	D2 ( $\mu$ m)	D1/D2 比
	La	Ce	Pr	Nd	Ni	Co	Al	Mn	温度 ( $^{\circ}$ C)	時間 (h)					
実施例 1-1	60	29	3	8	4.16	0.45	0.30	0.39	1000	4	单相	8.9	97.4	8.7	11.2
実施例 1-2	60	29	3	8	4.10	0.50	0.25	0.45	950	3	单相	13.1	99.8	13.3	7.5
実施例 1-3	90	30	4	16	4.35	0.30	0.15	0.30	900	3	单相	7.2	85.7	7.5	11.9
実施例 1-4	50	10	0	0	4.50	0.50	0.33	0.17	1100	6	单相	5.3	89.2	5.0	16.3
実施例 1-5	70	22	2	6	4.40	0.15	0.30	0.35	920	0.5	单相	9.1	95.5	8.6	11.1
比較例 1-1	60	29	3	8	4.06	0.45	0.27	0.52	1000	7	单相	120	91.5	113	0.81
比較例 1-2	45	30	7	18	3.90	0.50	0.20	0.40	850	6	单相	8.4	97.4	9.1	10.7

実施例 2-1～2-5 及び比較例 2-1～2-2

実施例 1-1～1-5 又は比較例 1-1～1-2 で調製した水素吸蔵合金を機械的に粉碎し、平均粒径が  $60\mu\text{m}$  以下の水素吸蔵合金粉末をそれぞれ調製した。

得られた水素吸蔵合金粉末について、蛍光 X 線分析(理学電機工業製 SMX-10)によって組成を定量分析した結果、実施例 1-1～1-5 及び比較例 1-1～1-2 で調製した水素吸蔵合金組成と同一であることが確認できた。また、実施例 1-1～1-5 と同様に各測定を行なった結果を表 2 に示す。

表 2

	結晶組織	平均結晶粒径( $\mu\text{m}$ )	D1( $\mu\text{m}$ )	D2( $\mu\text{m}$ )	D1/D2 比
実施例 2-1	単相	8.7	99.1	8.5	11.7
実施例 2-2	単相	13.4	96.9	13.0	7.5
実施例 2-3	単相	7.5	83.2	7.2	11.6
実施例 2-4	単相	5.5	88.8	5.4	16.4
実施例 2-5	単相	9.2	93.6	9.1	10.3
比較例 2-1	単相	114	90.4	110	0.82
比較例 2-2	単相	8.2	98.0	8.8	11.1

実施例 3-1～3-5 及び比較例 3-1～3-2

実施例 2-1～2-5 又は比較例 2-1～2-2 で調製した水素吸蔵合金粉末をそれぞれ 1.2g 計量し、導電材としてのカルボニルニッケル 1g 及び結着材としてのフッ素樹脂粉末 0.2g と混合し、繊維状物をそれぞれ調製した。得られた繊維状物を、ニッケルメッシュで包み込み、 $2.8\text{ton}/\text{cm}^2$  の圧力で加圧成形し、ニッケル水素二次電池用負極を作製した。各電極について、30%の KOH 中、5 気圧の加圧容器中で充放電テストを行い、以下に示す初期活性、高率放電特性及び耐食性を評価した。結果を表 3 に示す。

初期活性は、0.2C の放電電流で 10 サイクル行い、10 サイクル目の放電容量に対する 3 サイクル目の放電容量を評価することにより行なった。

高率放電特性は、11 サイクル目に 1C で放電したときの容量を測定し、10 サイクル目の放電容量に対するこの時の値の割合を評価した。

耐食性は、12 サイクル目以降、再び 0.2C の放電電流で放電し、10 サイクル目の放電容量に対する 600 サイクル目の容量維持率を評価した。

表 3

	初期活性 (%)	高率放電 特性(%)	耐食性 (%)
実施例 3-1	96.6	93.3	95.6
実施例 3-2	95.0	92.5	96.8
実施例 3-3	97.5	94.1	96.2
実施例 3-4	97.9	95.0	96.6
実施例 3-5	95.7	93.2	94.2
比較例 3-1	89.4	84.2	95.5
比較例 3-2	96.2	82.2	82.2

## 請求の範囲

1. 式(1)で表される組成を有し、実質的に単相で、含まれる結晶の平均結晶粒径が  $15\mu\text{m}$  以下、各結晶の長径(D1)と短径(D2)との比(D1/D2)が 3 以上である水素吸蔵合金。



- (式中、R はイットリウムを含む希土類元素又はこれらの混合元素を示し、M は Mg、Fe、Cu、Zr、Ti、Mo、W、B 又はこれらの混合物を示す。a は  $3.30 < a \leq 5.15$ 、b は  $0.10 \leq b \leq 0.50$ 、c は  $0.15 \leq c < 0.35$ 、d は  $0.10 \leq d \leq 0.45$ 、e は  $0 \leq e \leq 0.50$ 、 $5.10 \leq a+b+c+d+e \leq 5.50$  であり、且つ Al 及び Mn の存在比  $c/d$  が 0.1~5.0 である。)
2. 式(1)で表される組成を有し、含まれる結晶の平均結晶粒径が  $15\mu\text{m}$  以下であり、各結晶の長径(D1)と短径(D2)との比(D1/D2)が 3 以上であり、粒径が  $10\mu\text{m}$  以上である水素吸蔵合金粉末。
  3. 式(1)で示される組成となる合金原料を溶融した後、該合金熔融物を冷却凝固し、平均厚さ  $0.05\sim 0.5\text{mm}$  の鋳片を得、得られた鋳片を  $900\sim 1100^\circ\text{C}$  で 30 分間~10 時間熱処理する請求の範囲 1 の水素吸蔵合金の製造法。
  4. 式(1)で示される組成となる合金原料を溶融した後、該合金熔融物を冷却凝固し、平均厚さ  $0.05\sim 0.5\text{mm}$  の鋳片を得、得られた鋳片を  $900\sim 1100^\circ\text{C}$  で 30 分間~10 時間熱処理した後、粉砕する請求の範囲 2 の水素吸蔵合金粉末の製造法。
  5. 請求の範囲 2 の水素吸蔵合金粉末と導電材とを負極材料として含むニッケル水素二次電池用負極。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13607

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C22C19/00, B22F1/00, 9/04, H01M4/38, C22F1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C22C1/00-49/14, B22F1/00-9/30, H01M4/38, C22F1/00-3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-268519 A (Toshiba Corp.), 17 October, 1995 (17.10.95), Claims; Par. Nos. [0052], [0071], [0072], [0084], [0119]; tables 1, 4 (Family: none)	1-5
P, A	JP 2002-367608 A (Santoku Corp.), 20 December, 2002 (20.12.02), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 10-102172 A (Toshiba Corp.), 21 April, 1998 (21.04.98), Full text (Family: none)	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 February, 2003 (03.02.03)

Date of mailing of the international search report  
18 February, 2003 (18.02.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C22C19/00, B22F1/00, 9/04, H01M4/38, C22F1/10

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C22C 1/00-49/14, B22F 1/00-9/30, H01M4/38, C22F 1/00-3/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-268519 A (株式会社東芝) 1995. 10. 17, 特許請求の範囲, 【0052】, 【0071】, 【0072】, 【0084】, 【表1】, 【0119】, 【表4】 (ファミリーなし)	1-5
PA	JP 2002-367608 A (株式会社三徳) 2002. 12. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 10-102172 A (株式会社東芝) 1998. 04. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 02. 03

国際調査報告の発送日

18.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河野 一夫

印

4K

9833

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

## DESCRIPTION

# HYDROGEN STORAGE ALLOY, HYDROGEN STORAGE ALLOY POWDER, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND NICKEL-HYDROGEN SECONDARY BATTERY ANODE

### Technical Field

The present invention relates to a hydrogen storage alloy which is useful as an electrode material for a nickel-hydrogen secondary battery and the like, and specifically, which has high activity, corrosion resistance, and life performance with good balance by being employed as a secondary battery anode material; a powder therefor; a production method thereof; and a nickel-hydrogen secondary battery anode.

### Background Art

Presently, in the field of metal oxide-hydrogen batteries, attention is attracted to batteries of the type having a hydrogen anode or negative electrode formed of a hydrogen storage alloy. By nature, batteries of the above-described type have high energy density, excellent in volumetric efficiency and safely operable, and further are excellent in other characteristics and reliability. For an AB<sub>5</sub> hydrogen storage alloy primarily used as an anode material of batteries of the above-described type, various characteristics are required, such as high hydrogen storage capacity, low equilibrium pressure, corrosion resistance, and plateau flatness, in order to improve the characteristics of the batteries. Some of these characteristics are conflicting with one another, such that studies and researches are under progress for improving the characteristics without sacrificing other characteristics. Some of these characteristics have already been practically used.

Regarding improvement of the corrosion resistance of the hydrogen storage alloys that improve a cycle performance of the battery, a method of adding cobalt has



been found effective, so the method has come into practice use. However, cobalt is a very expensive metal, therefore increasing alloy prices. Thus, techniques for maintaining the corrosion resistance of alloys with the additive content of cobalt being reduced are under development at present.

For example, a method for using a large number of additive elements other than cobalt is presently under researches and study. However, according to such a method, the number of elements composing the alloy increases to the extent of making it difficult to implement battery recycling, thereby arising a new problem of increasing the cost necessary for recycling. In addition, an approach has been attempted to increase the ratio of a Ni-based B site composition relative to an A site composition based on rare earth elements. According to the approach, however, it becomes difficult to homogenize the alloy structure, thereby leading to, for example, cases where the plateau slope in a PCT curve is excessively increased or it has a high tendency to become multi-step plateau, thereby causing problems of, for example, reductions in the battery capacity and in the battery internal pressure.

For improving the activity of the hydrogen storage alloy, which cause the improvement of the battery activity, attempts have been made to implement a method of providing a surface treatment using, acid or alkali and a method of increasing the ratio of the A site component. However, the activity is a factor that conflicts with the corrosion resistance described above, such that these methods for improving the activity have a problem of concurrently reducing the corrosion resistance.

Recently, nickel-hydrogen secondary batteries are used also as batteries required for high rate discharge for use such as power tools, such that further improvement is demanded for the characteristics of hydrogen storage alloys for that use.

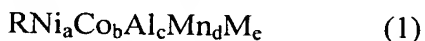
#### Disclosure of Invention

An object of the present invention is to provide an hydrogen storage alloy, a

powder thereof, a production method therefor, and a nickel-hydrogen secondary battery anode using the hydrogen storage alloy powder, in which the hydrogen storage alloy is effective as an electrode material for nickel-hydrogen secondary batteries, provided, in a balanced manner, with activities such as an initial activity and high rate discharge performance, corrosion resistance, life performance, and recyclability that can be exhibited with a low content of cobalt.

In order to solve the problems described above, the inventors carried out extensive study and research regarding the interrelationships between the alloy composition, structure, and the like and the corrosion resistance and activities. As a consequence, the inventors learned that the problems can be solved in such a manner that the B site composition of the alloy is restricted to a specific range, and the Al and Mn contents of the B site composition are restricted to specific ranges, and thereby completed the present invention.

More specifically, according to the present invention, there is provided a hydrogen storage alloy that comprises a composition represented by formula (1) and that is substantially single phase, wherein an average crystal grain size of contained crystals is 15  $\mu\text{m}$  or less, and a ratio (D1/D2) between a grain length dimension (D1) and a grain breadth dimension (D2) of each one of the crystals is 3 or greater:



(where R represents rare earth elements including yttrium or a complex element thereof; M represents Mg, Fe, Cu, Zr, Ti, Mo, W, B, or a mixture thereof; a is set to  $3.30 < a \leq 5.15$ ; b is set to  $0.10 \leq b \leq 0.50$ ; c is set to  $0.15 \leq c < 0.35$ ; d is set to  $0.10 \leq d \leq 0.45$ ; e is set to  $0 \leq e \leq 0.50$ ;  $5.10 \leq a+b+c+d+e \leq 5.50$  is satisfied; and an abundance ratio c/d of Al and Mn is ranged from 0.1 to 5.0.).

The present invention further provides a hydrogen storage alloy powder comprising the composition represented by formula (1), wherein an average crystal grain size of contained crystals is 15  $\mu\text{m}$  or less, a ratio (D1/D2) between a grain length

dimension (D1) and a grain breadth dimension (D2) of each one of the crystals is 3 or greater, and a grain size is 10  $\mu\text{m}$  or greater.

The present invention further provides a production method for the hydrogen storage alloy, wherein, after alloy raw materials resulting in the composition represented by formula (1) are melted, the alloy melt is cooled to be solidified, a cast slab having an average thickness of 0.05 to 0.5 mm is obtained, and the obtained cast slab is heat treated at a temperature of 900 to 1100°C for 30 minutes to 10 hours; and a production method for the hydrogen storage alloy powder, wherein a step of pulverization is further carried out.

The present invention further provides a nickel-hydrogen secondary battery anode containing the hydrogen storage alloy powder described above and a conductive material as anode materials.

#### Best Mode for Carrying Out the Invention

The present invention will be described in detail herebelow.

The hydrogen storage alloy according to the present invention has a composition as expressed by the above-mentioned formula (1). R in formula (1) represents rare earth elements including yttrium or a complex element of these two or more elements. More specifically, for example, from the viewpoint of improving characteristics such as corrosion resistance in the event of use as an anode activator of a nickel-hydrogen secondary battery, it is preferable that the element contain one element or two or more elements selected from a group consisting of La, Ce, Pr, and Nd; or alternatively, it is preferably one element or two or more elements selected from the group consisting of La, Ce, Pr, and Nd. In this case, it is preferable that the ratios of the respective rare earth elements are 40 to 100 vol% (percent by volume) La, 0 to 50 vol% Ce, 0 to 50 vol% Pr, and 0 to 50 vol% Nd.

In formula (1), a representing the Ni content is set to  $3.30 < a \leq 5.15$ , and

preferably  $3.90 \leq a \leq 4.75$ . The parameter b representing the Co content is set to  $0.10 \leq b \leq 0.50$ , and preferably  $0.20 \leq b \leq 0.50$ . When b exceeds 0.50, the alloy cost increases; whereas when b is less than 0.10, a reduction in the corrosion resistance is not avoidable. The parameter c representing the Al content is set to  $0.15 \leq c < 0.35$ , and preferably  $0.20 \leq c < 0.30$ . The parameter d representing the Mn content is set to  $0.10 \leq d \leq 0.45$ , and preferably  $0.20 \leq d \leq 0.30$ . The parameter c/d representing the abundance ratio of Al and Mn is set to 0.1 to 5.0, and preferably 0.3 to 1.0. With c/d being out of the given range, the desired alloy cannot be obtained.

In formula (1), M represents an additive element for adjusting the hydrogen storage characteristic of the alloy, and specifically represents Mg, Fe, Cu, Zr, Ti, Mo, W, B or a mixture of two or more of them. The parameter e representing the M content is set to  $0 \leq e \leq 0.50$ . When e exceeds 0.50, improvement of the characteristics corresponding to the additive content cannot be expected, and recycling may become difficult.

For the alloy according to the present invention, the value of  $a+b+c+d+e$  representing a B site element ratio is 5.10 to 5.50, and preferably 5.20 to 5.40. The value less than 5.10 makes it difficult to form a desired alloy structure, and the value exceeding 5.50 makes it impossible to avoid a capacity reduction.

The structure of the hydrogen storage alloy according to the present invention is substantially single phase in order to obtain desired effects according to the present invention. The alloy structure being a substantially single phase refers to when a peak of the phase resulting from a phase other than a desired phase exists due to X-ray diffraction, a highest peak intensity thereof becomes a value within 5% of the peak intensity resulting from the desired phase.

The hydrogen storage alloy of the present invention includes a crystal structure, in which an average crystal grain size of the contained crystals is 15  $\mu\text{m}$  or less, preferably 10  $\mu\text{m}$  or less, and more preferably in the range of 1 to 10  $\mu\text{m}$ , and D1/D2 of

each crystal is 3 or greater, preferably 10 or greater, and more specifically in the range of 10 to 40. If the average crystal grain size exceeds 15  $\mu\text{m}$ , it is difficult to obtain a desired activity when the alloy is used for secondary battery anodes. Alternatively, if  $D1/D2$  is less than 3, it is difficult to obtain a desired corrosion resistance.

According to the present invention,  $D1$  is a grain length dimension of the crystal that represents a maximum value in the longitudinal direction of the crystal grain.  $D2$  is a grain breadth dimension representing an average value of the lengths of line segments obtained such that a line segment representing the grain length dimension is equally divided into five parts, in which four straight lines perpendicular to the line segment representing the grain length dimension are respectively cut by the ends of the crystal grains. In addition, according to the present invention, the average crystal grain size represents the average value of the grain breadth dimensions.

A method for producing the hydrogen storage alloy according to the present invention is not specifically limited as long as the method is capable of controlling the composition and crystal of the alloy as described above. However, a production method according to the present invention, as described below, is preferable.

The production method for the hydrogen storage alloy according to the present invention is characterized in that, after alloy raw materials resulting in the composition represented by formula (1) are melted, an alloy melt is cooled to be solidified, cast slabs having a specific average thickness is obtained thereby, and the cast slabs thus obtained each undergoes a heat treatment under specified conditions.

In the present inventive production method, as an alloy raw materials resulting in the composition represent by formula (1), no specific limitations are imposed as long as the materials are metals or an alloy whose obtainable alloy composition satisfies the formula (1). Ordinarily, either a mixture of respective metals resulting in the composition represented by formula (1) or a mother alloy having a desired composition preadjusted can be used. An alloy melt of the alloy raw materials can be obtained by a

well known method, such as high frequency induction melting in an inert gas atmosphere by using, for example, an alumina crucible.

Then, in the present inventive production method, the alloy melt is cooled to be solidified, thereby to obtain cast slabs having an average thickness of 0.05 to 0.5 mm. In this event, if the cooling rate is high, then the crystal grain is fined in size. However, if the cooling rate is low, then the crystal grain is coarsened in size. In the cast slab making stage, the crystal grain size is not uniform, so that a heat treatment is performed at specified conditions at a later step. For this reason, since the crystal grain size is coarsened in the heat treatment, an excessively low cooling rate during making of the cast slab is not preferable. Conversely, an excessively high cooling rate is not preferable because while the crystal is fined and the dispersion state thereof is improved, drawbacks such as difficulty in the control of the heat treatment conditions and reduction in productivity occur. In addition, in the case where, for example, the cooling rate is further increased to the level of causing an amorphous state, it makes it difficult to precipitate the desired crystal grain even by performing heat treatment thereafter, so that such a high cooling rate is not preferable.

From the factors described above, the cast slabs are preferably made by, for example, a strip casting process, centrifugal casting process, or rotary disk casting process using a single roll, double roll, or the like that enables suitable cooling rates to be obtained. Cooling conditions can be accomplished with normally about 10 to 3000°C/sec, preferably about 10 to 500°C/sec, and more preferably about 10 to 200°C/sec.

The thicknesses of the cast slabs to be obtained should be controlled to the range of 0.05 to 0.5 mm in order to eliminate fluctuations in the crystal grain size in the cross-sectional direction of the cast slab and to make the crystal grain size after later-mentioned heat treatment uniform. In this case, with the above-described cooling method employed, columnar crystal grows along the thickness direction of the cast slab

to be obtained. In single side cooling by the single-roll strip casting process or the like, a crystal grain size of a surface in contact with a coolant is smallest, and the crystal grain size increases toward the opposite surface. In double-side cooling using the double-roll strip casting process or the like, a crystal grain size of a surface in contact with a coolant is smallest, and the crystal grain size increases toward the central position of the cast slab. With the cast slab thickness exceeding 0.5 mm, the differences in the crystal grain size across portions where the crystal grain size is large and portions where the crystal grain size is small are excessively large, thereby making it difficult to create the desired structure even by performing the heat treatment described further below.

In the production method according to the present invention, a desired hydrogen storage alloy can be obtained by subjecting the obtained cast slab to the specific heat treatment. Generally, as the heat treatment temperature is set higher and as the heat treatment time is set longer, the grain size differences across the respective crystals in the cast slab can be correspondingly reduced. However, undesired cases can occur in which the desired characteristics cannot be obtained because the crystal grain size is excessively large. Thus, in the production method according to the present invention, the heat treatment conditions should be set with the temperature of 900 to 1100°C and the time of 30 minutes to 10 hours.

The hydrogen storage alloy powder according to the present invention includes the composition represented by formula (1), in which the grain size is 10  $\mu\text{m}$  or larger; an average crystal grain size of the contained crystals is 15  $\mu\text{m}$  or less and preferably 10  $\mu\text{m}$  or less; and  $D1/D2$  of each crystal is 3 or greater and preferably 10 or greater. The effects of the respective compositions are similar to those of the above-described hydrogen storage alloy according to the present invention.

In the case where the hydrogen storage alloy powder of the present invention is used as a secondary battery anode, other alloy powders may be contained. In this case, the average grain size of the alloy powders, including the hydrogen storage alloy

powder of the present invention, is preferably in the range of from 5 to 100  $\mu\text{m}$ . In addition, each of all the alloy powders other than the present inventive hydrogen storage alloy, preferably, has the composition represented by formula (1), with an exception that the c/d value in the formula (1) does not necessarily have to be satisfied.

The crystal grain size of the alloy powder, which contains the present inventive hydrogen storage alloy powder for the use as the secondary battery anode is preferably 5  $\mu\text{m}$  or greater and more preferably in the range of from 5 to 50  $\mu\text{m}$ . In particular, for the use as an electrode, the crystal grain size is preferably 1/2 or less of the average grain size of the alloy powders used.

For the use as an electrode material, in order to improve the electrode characteristics, the hydrogen storage alloy powder can be subjected to well known processes, such as surface coating with plating, polymer, or the like, and a surface treatment with, for example, a solution of acid or alkali.

The hydrogen storage alloy powder of the present invention can be obtained by the production method of the present invention, in which, after, for example, the hydrogen storage alloy of the present invention has been produced, an obtained and heat treated cast slab is pulverized.

The step of pulverizing the heat treated cast slab is not specifically limited, but a well known step of the pulverization can be used, as long as alloy oxidation does not develop during the pulverization of the cast slab and a specific granularity can be obtained from the step. For example, usable examples include a wet pulverization method using low oxygen water, dry pulverization method using a pin mill, disk mill, and the like, and a hydrogen pulverization method using hydrogen gases.

The nickel-hydrogen second battery anode of the present invention is not specifically limited as long as it contains the hydrogen storage alloy powder of the present invention and a conductive material as an anode material, and it may contain other materials in order to improve other characteristics and to achieve other objects.



The nickel-hydrogen secondary battery anode of the present invention can be prepared in such a manner that, for example, the alloy powder, which contains the present inventive hydrogen storage alloy pulverized to a specific granularity, and a conductive material are used, and they are mixed with a binder and a conduction assistant in accordance with a well known method. In this manner, the anode can be obtained. In this case, known conductive material, binder, and conduction assistant can be used without being limited to specific materials.

The hydrogen storage alloy of the present invention and powder thereof each have the specific composition and the specific structure, such that they are useful as electrode materials of nickel-hydrogen secondary batteries. When the alloy and powder thereof are used as the anode material, the initial activity, the high rate discharge characteristics, the corrosion resistance, and life performance can be obtained with good balance. Further, these characteristics can be obtained with a low Co content, and also the recyclability can be expected, such that the alloy and powder thereof are excellent in practicability. Further, the present inventive production method enables such hydrogen storage alloy and powder thereof to easily be industrially obtained.

The nickel-hydrogen secondary battery anode of the present invention uses, as an active material, the hydrogen storage alloy powder of the present invention, so that the anode enables the effects as the secondary battery anode to be obtained and exhibits high practicability.

## Examples

The present invention will be described in further detail by reference to examples and comparative examples; however, the invention is not limited to these examples.

### Examples 1-1 to 1-5 and Comparative Examples 1-1 and 1-2

Rare earth metals (using misch metals supplied by Santoku Corp. in Examples 1-1 to 1-4) having atomic ratios shown in Table 1 were used as the A site, material metals

or alloys when the A site was 1 were mixed so that the atomic ratios of Ni, Co, Mn, and Al and x of ABx had the values shown in Table 1. Thereby, each alloy melt was prepared through high frequency induction melting in an argon atmosphere by using an alumina crucible. Subsequently, the obtained alloy melt was continually supplied to a single roll system by using a tundish, and was rapidly cooled at a cooling rate of 100°C/sec by the strip casting method, whereby each cast slab having thickness of 0.2 mm was prepared. Subsequently, each cast slab thus obtained was heat treated in an argon gas atmosphere under the conditions shown in Table 1, whereby each hydrogen storage alloy was prepared.

The obtained hydrogen storage alloys were quantitatively analyzed by an X-ray fluorescence analyzer ("SMX-10" supplied by Rigaku Electric Industry, Ltd.), and consequently, it was verified that each alloy has the same composition as the mixture composition. Each alloy structure was observed through a scanning electron microscope, and it was verified through the x-ray diffraction whether the alloy is essentially a single phase. Further, the average particle size, D1, and D2 were measured from the alloy structure observed through the scanning electron microscope. The respective results are shown in Table 1.

Table 1

	Rare Earth Metals (Atoms (%))					B-site Metals (Atomic Ratios)				x of ABx	Heat Treatment		Crystal Structure	Average Crystal Grain Size ( $\mu\text{m}$ )	D1 ( $\mu\text{m}$ )	D2 ( $\mu\text{m}$ )	D1/D2 Ratio
	La	Ce	Pr	Nd		Ni	Co	Al	Mn		Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Time (h)					
Example 1-1	60	29	3	8		4.16	0.45	0.30	0.39	5.30	1000	4	Single phase	8.9	97.4	8.7	11.2
Example 1-2	60	29	3	8		4.10	0.50	0.25	0.45	5.30	950	3	Single phase	13.1	99.8	13.3	7.5
Example 1-3	90	30	4	16		4.35	0.30	0.15	0.30	5.10	900	3	Single phase	7.2	85.7	7.5	11.9
Example 1-4	50	10	0	0		4.50	0.50	0.33	0.17	5.50	1100	6	Single phase	5.3	89.2	5.0	16.3
Example 1-5	70	22	2	6		4.40	0.15	0.30	0.35	5.20	920	0.5	Single phase	9.1	95.5	8.6	11.1
Comparative Example 1-1	60	29	3	8		4.06	0.45	0.27	0.52	5.30	1000	7	Single phase	120	91.5	11.3	0.81
Comparative Example 1-2	45	30	7	18		3.90	0.50	0.20	0.40	5.00	850	6	Single phase	8.4	97.4	9.1	10.7

Examples 2-1 to 2-5 and Comparative Examples 2-1 and 2-2

The obtained hydrogen storage alloys prepared in Examples 1-1 to 1-5 and Comparative Examples 1-1 to 1-2 were mechanically pulverized, and hydrogen storage alloy powders each having an average grain size of 60  $\mu\text{m}$  or less were prepared.

The obtained hydrogen storage alloy powders were quantitatively analyzed by the X-ray fluorescence analyzer (SMX-10 series supplied by Rigaku Electric Industry, Ltd.), and consequently, it was verified that each alloy has the same composition as the compositions of the hydrogen storage alloys prepared in Examples 1-1 to 1-5 or Comparative Examples 1-1 to 1-2. Further, the results of respective measurements obtained in the same manners as in Examples 1-1 to 1-5 are shown in Table 2.

Table 2

	Crystal Structure	Average Crystal Grain Size ( $\mu\text{m}$ )	D1 ( $\mu\text{m}$ )	D2 ( $\mu\text{m}$ )	D1/D2 Ratio
Example 2-1	Single phase	8.7	99.1	8.5	11.7
Example 2-2	Single phase	13.4	96.9	13.0	7.5
Example 2-3	Single phase	7.5	83.2	7.2	11.6
Example 2-4	Single phase	5.5	88.8	5.4	16.4
Example 2-5	Single phase	9.2	93.6	9.1	10.3
Comparative Example 2-1	Single phase	11.4	90.4	11.0	0.82
Comparative Example 2-2	Single phase	8.2	98.0	8.8	11.1

Examples 3-1 to 3-5 and Comparative Examples 3-1 and 3-2

From each of the obtained hydrogen storage alloy powders prepared in Examples

2-1 to 2-5 or Comparative Examples 2-1 and 2-2, 1.2 g of a measured lot of the powder was mixed with 1 g of nickel carbonyl acting as a conductive material and 0.2 g of a fluorocarbon polymer powder acting as a binder, whereby respective fibrous materials were prepared. The obtained fibrous materials were covered by a nickel mesh and press formed at a pressure of 2.8 tons/cm<sup>2</sup>, whereby nickel-hydrogen secondary battery anodes were produced. For each anode, a charge and discharge test was performed in a pressurized vessel having 5 atmospheres in a 30% KOH, the initial activity, high rate discharge characteristics, and corrosion resistance were evaluated, as shown below. The results are shown in Table 3.

The initial activation was performed 10 cycles at a discharge current of 0.2 C, in which the discharge capacity at the third cycle with respect to the discharge capacity at the tenth cycle was evaluated.

For the high rate discharge performance, the capacity when discharged with 1 C at the 11th cycle was measured, the ratio of the value in that instance to the discharge capacity at the 10th cycle was evaluated.

For the corrosion resistance, at the 12<sup>th</sup> and subsequent cycles, discharging was carried out again with the discharge current of 0.2 C, and a capacity maintenance factor at the 600th cycle with respect to the discharge capacity at the 10th cycle was evaluated.

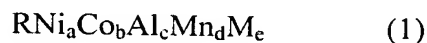
Table 3

	Initial Activity (%)	High Rate Discharge Performance (%)	Corrosion Resistance (%)
Example 3-1	96.6	93.3	95.6
Example 3-2	95.0	92.5	96.8
Example 3-3	97.5	94.1	96.2
Example 3-4	97.9	95.0	96.6
Example 3-5	95.7	93.2	94.2

Comparative Example 3-1	89.4	84.2	95.5
Comparative Example 3-2	96.2	82.2	82.2

## CLAIMS

1. A hydrogen storage alloy that comprises a composition represented by formula (1) and that is substantially single phase, wherein an average crystal grain size of contained crystals is 15  $\mu\text{m}$  or less, and a ratio ( $D1/D2$ ) between a grain length dimension ( $D1$ ) and a grain breadth dimension ( $D2$ ) of each one of the crystals is 3 or greater:



(where R represents rare earth elements including yttrium or a complex element thereof; M represents Mg, Fe, Cu, Zr, Ti, Mo, W, B, or a mixture thereof; "a" is set to  $3.30 < a \leq 5.15$ ; b is set to  $0.10 \leq b \leq 0.50$ ; c is set to  $0.15 \leq c < 0.35$ ; d is set to  $0.10 \leq d \leq 0.45$ ; e is set to  $0 \leq e \leq 0.50$ ;  $5.10 \leq a+b+c+d+e \leq 5.50$  is satisfied; and an abundance ratio c/d of Al and Mn is ranged from 0.1 to 5.0.).

2. A hydrogen storage alloy powder comprising a composition represented by formula (1), wherein an average crystal grain size of contained crystals is 15  $\mu\text{m}$  or less, a ratio ( $D1/D2$ ) between a grain length dimension ( $D1$ ) and a grain breadth dimension ( $D2$ ) of each one of the crystals is 3 or greater, and a grain size is 10  $\mu\text{m}$  or greater.

3. A method for producing the hydrogen storage alloy of claim 1, wherein, after alloy raw materials resulting in the composition represented by formula (1) are melted, an alloy melt is cooled to be solidified, and a cast slab having an average thickness of 0.05 to 0.5 mm is obtained, and the obtained cast slab is heat treated at a temperature of 900 to 1100°C for 30 minutes to 10 hours.

4. A method for producing the hydrogen storage alloy powder of claim 2, wherein, after alloy raw materials resulting in the composition represented by formula (1) are melted, an alloy melt is solidified by being cooled, a cast slab having an average thickness of 0.05 to 0.5 mm is obtained, the obtained cast slab is heat treated at a temperature of 900 to 1100°C for 30 minutes to 10 hours, and then the cast slab is pulverized.

5. A nickel-hydrogen secondary battery anode containing the hydrogen storage alloy powder of claim 2 and a conductive material as anode materials.